LC26 Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

15 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau: L3

Commentaires du jury

Conversion énergie chimique en énergie électrique : Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction. Déterminer la capacité d'une pile en Ah. Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique. Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.

Conversion énergie électrique en énergie chimique : Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil. Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.

Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickelmétal hydrure,...), comparer la constitution, le fonctionnement et l'efficacité de tels dispositifs.

Bibliographie

≠ tout en un PSI ou MP/PT, Fosset

 \longrightarrow Toute la théorie + applications un peu aussi

Prérequis

Expériences

> Oxydo-réduction

➤ Formule de Nernst

Table des matières

1	Pile
	1.1 De l'énergie chimique é l'énergie électrique : La pile Daniell
	1.2 Interprétation des courbes i-E
	1.3 Charge de la pille
	1.4 Aspect environnemental
2	De l'énergie électrique à l'énergie chimique 2.1 Électrolyse de l'eau
	2.2 Exemple : purification du cuivre2.3 Applications : production de dichlore
3	Les accumulateurs : l'accumulateur de plomb
	3.1 Principe
	3.2 Utilisation

Introduction

Le stockage d'énergie électrique sous forme d'énergie chimique et son utilisation a envahi notre quotidien : on a tous dans notre téléphone un accumulateur qui nous permet de stocker de l'énergie électrique sous forme chimique. Mais l'utilisation de l'énergie électrique à des fins chimiques telles que la production d'aluminium (40 000 tonnes par an) est aussi très importante.

Pour rappel, dans un cas général, la réaction qui se produit s'écrit sous la forme :

$$Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$$

en notant n le nombre d'électrons échangés lors d'une équivalence de cette réaction. On a alors un travail énergétique de la forme W'=Edq avec $dq = nFd\xi$.

On peut montrer (Fosset Mp p.209) que :

$$\Delta G \leq W'$$

Autrement dit, le travail reçu par l'extérieur -W' est toujours inférieur à l'opposé du travail chimique à cause des irréversibilités. On distingue deux cas :

- Si W' < 0, on récupère du travail : on a donc une **pile**. Dans ce cas on a $\Delta_r G = -nF\Delta E$ avec $\Delta E > 0$: sens thermodynamiquement favorable
- Si W'> 0, on donne du travail à la cellule donc on a une électrolyse. On force le sens non favorable thermodynamiquement

1 Pile

1.1 De l'énergie chimique à l'énergie électrique : La pile Daniell

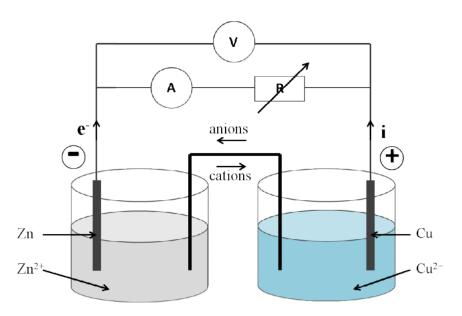
La pile Daniell fonctionne avec du cuivre et du zin :

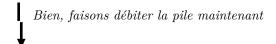
$$Cu^{2+} + Zn(s) = Zn^{2+} + Cu(s)$$

Dans se sens de fonctionnement là, on s'attend à trouver $\Delta G = \Delta_r G^o = -2F(E^o(Cu) - E^o(Zn))$. Avec $E^o(Cu) = 0.159$ V et $E^o(Zn) = -0.76$ V, on trouve $\Delta_r G^o < 0$ donc la réaction est thermodynamiquement favorisée. la différence de potentiel entre les deux électrodes vaut, avec la formule de Nernst :

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu}^{0} + E_{Zn^{2+}/Zn}^{o} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[En^{2+}]}$$

On s'attend donc, pour une mélange équimolaire, à retrouver 0.92 V environ.





1.2 Interprétation des courbes i-E

Pile Daniell

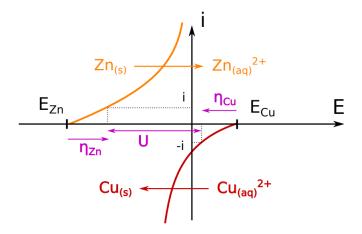


On fait varier la résistance de charge et on mesure la caractéristique de la pile sous la forme U=f(I).

On s'attend à trouver quelque chose de la forme :

$$U = E - rI$$

avec E la f.e.m et r la résistance interne de la pile. Elle vient principalement du ponts salins mais pas que. Regardons les courbes i-E :



La différence de potentiel peut donc être modélisé par la forme $U = e - \eta_a - \eta_c$. On remarque que plus le courant est fort, plus les surtensions sont grandes et donc les pertes aussi. On voit donc apparaitre l'irréversibilité de notre phénomène et le fait que le travail récupérable est forcément plus faible que l'énergie chimique stockée. Idéalement, il faudrait un courant nul pour avoir le moins de perte possible... mais ça n'a pas beaucoup d'intérêt du coup.

1.3 Charge de la pille

Avec une concentration initial de $c=10^{-3}mol$, on peu faire un tableau d'avancement et trouver que l'avancement final s'écrit :

$$x = \frac{K^o}{1 + K^o} c \approx c$$

Donc la charge de la pile, pour un volume de V=1L vaut :

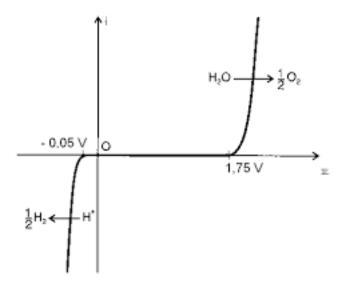
$$Q = 2FxV = 193C = 54mah$$

1.4 Aspect environnemental

On voit souvent des bacs dans les grandes surfaces destinés à la récupération des piles usagées afin qu'elles ne soient pas jetées à la poubelle. On voit pourquoi par exemple pour la pile Daniell : elle est constitué de métaux lourds, qui peuvent être toxiques ou très polluants et qui ne doivent donc être ni brûlés, ni enfouis. De plus, les métaux lourds sont pas faciles à obtenir et en quantité limitée dans la nature! Il est donc intéressant de les recycler et de les réutiliser!

2 De l'énergie électrique à l'énergie chimique

2.1 Électrolyse de l'eau



Prenons un exemple on ne pleut plus connu : l'eau. On souhaite réaliser une réaction qui n'est pas thermodynamiquement favorable c'est à dire :

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

Considérons le cas où l'on travaille sur des électrodes de platine. On applique une différence de potentiel entre les deux électrodes que l'on fait grandir. On voit que tant que la tension appliquée est inférieure à 1.8 V, il ne se passe rien. Il y a donc un seul minimal à franchir pour faire fonctionner une électrolyse! Plus la réaction inverse est spontanée, plus la tension à appliquer est grade : en effet, la tension minimale à appliquer est directement reliée aux potentiels thermodynamiques standards, mais aussi comme on peut le voir aux surtensions liées au fait que l'on peut avoir un système lent et non pas un système rapide.

2.2 Exemple: purification du cuivre

Purification du cuivre

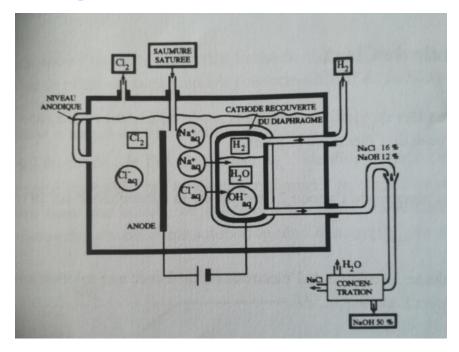
🙇 Porteu de Buchère p.190, JFLM 2 p.226

 Θ

Le but est de transférer du cuivre d'une plaque impure à une plaque pure. On pèse la plaque pure avant et après. On peut estimer le rendement faradique :

$$\eta = \frac{2F\Delta m}{M_{CU}i\Delta t}$$

2.3 Applications: production de dichlore



En appliquant on différence de potentiel, on observe un dégagement gazeux de Cl_2 à l'anode et un dégagement gazeux de H_2 à la cathode. La réaction observée est donc :

$$2H^+ + 2Cl^- = Cl_{2(g)} + H_{2(g)}$$

Mais attention à la production de dioxygène, qui peut survenir si la différence de potentielle est trop grande ou si la quantité de Cl⁻ est trop faible.

Bon c'est bien beau tout ça mais on aimerait les 2 en même temps nous! Et c'est pas possible pour tous les systèmes.

3 Les accumulateurs : l'accumulateur de plomb

3.1 Principe

Le but d'un accumulateur est de pouvoir produire les 2 comportements étudiés précédemment : stocker de l'énergie et en redonner. L'accumulateur de plomb permet cela.

$$\ominus \operatorname{Pb}_{(s)} | \operatorname{PbSO}_{4(aq)} | \operatorname{H}_2 \operatorname{SO}_{4(aq)} || \operatorname{PbSO}_{4(aq)} + \operatorname{Pb}_2 \operatorname{O}_{(s)} | \operatorname{Pb}_{(s)} \oplus$$

La réaction de fonctionnement est :

$$Pb_{(s)} + 2HSO_{4(aq)}^{-} + Pb_2O_{(s)} + 2H_{(aq)}^{+}$$

Accumulateur au plomb

△ Porteu de Buchère p.195

0

On veut calculer le rendement d'un cycle charge/décharge. On relève la tension et le courant pendant la charge ainsi que le temps de charge et on a ainsi l'énergie dépenser pour la charge. On décharge ensuite l'accumulateur sur une résistance R de l'ordre de quelques Ohms en mesurant en direct la tension. On trouve alors l'énergie rendu pendant la décharge en intégrant $\frac{U^2}{R}$. On trouve alors le rendement.

3.2 Utilisation

- Avantages : la pile au plomb présente un fort pic d'intensité, ce qui en fait un bon choix pour démarrer des machines. On peut la décharger et la recharger sans l'abimer
- Inconvénients : faible énergie massique, composants rares et polluants, perte ohmiques et surtensions

Ce genre d'accumulateur peut donc convenir pour de voitures, mais pas pour des portables, pour lesquels on souhaite un accumulateur aussi petit que possible. On utilise alors plutôt des accumulateur Lithium-ion.

- Avantages : grande énergie massique! S'use peu.
- Inconvénients : Une batterie trop déchargée se détériore et peut facilement être dangereuse (explosion en contact d'eau).

Questions

- Des qu'on a un système qui peut échanger des charges, il y a de nouvelles variables d'état à prendre en compte.
- Pourquoi on utilise encore des accumulateurs au plomb si c'est toxique? Fort courant qui permet de démarrer des choses comme une voiture. Autre inconvénient? C'est lourd.
- Comment avec un accumulateur idéal juste avec le tableau périodique? Où je dois regarder dans le tableau périodique et comment choisir? Éléments plutôt légers si possible donc dans le haut du tableau. Il faut aussi regardes les potentiels standards. Ok donc là on a grosse tension et éléments légers. et pour avoir du gros courant? Il faut un nombre important d'électrons échangés pendant la réaction.
- Quand on branche un téléphone pour recharger, à quoi faut il penser pour pas que ce soit dangereux? Un thermomètre? ok mais encore, qu'est ce qui est le plus dangereux, le début ou la fin? Si on est chargé à 100 % on a plus les espèces qu'on voulait oxyder et du coup on a du risque d'une réaction parasite. Comment on voit qu'on est à la fin? A intensité constante : saut de tension.
- Pourquoi les batteries peuvent exploser? Lithium très réactif avec l'eau. Ok mais il n'y a pas que ça. Il y a des vidéos où des gens tapent sur la batterie et elle explose? Les 2 électrodes rentrent en contact et ça réagit super vite. Ça a quel nom ça? Deux bornes en contact avec pas les mêmes potentiels et sans éléments résistances? Un court circuit!

Remarques

•